

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 493 863

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 23919

(54)

Nouveaux carburants à base d'essence renfermant de l'éthanol hydraté et un additif.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 10 L 1/18; C 12 N 1/22; C 12 P 7/16, 7/28.

(22)

Date de dépôt..... 7 novembre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 14-5-1982.

(71)

Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, résidant en France.

(72)

Invention de : Jean-Claude Guibet, Jean-Paul Vandecasteele et Jean Briant.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire :

Les mélanges essence-alcools, gazole-alcools ou fuel-alcools ont déjà fait dans le passé et même récemment l'objet d'essais à titre de combustibles ou de carburants ; on sait, par exemple, que si l'on ajoute de l'éthanol à une essence, cela se traduit par l'obtention d'un carburant dont
5 l'indice d'octane est accru par rapport à l'indice d'octane de l'essence utilisée sans ajout de l'éthanol. Il en résulte qu'on peut utiliser, pour le mélange essence-alcool, un taux de compression plus élevé, conduisant à un meilleur rendement thermique du moteur. Toutefois des difficultés majeures apparaissent très rapidement en raison de la sensibilité à l'eau
10 des mélanges essence-alcool, fuel domestique-alcool ou gazole-alcool, la présence d'eau se traduisant par des phénomènes de demixtion. Il en résulte que, jusqu'à présent, il était absolument impératif d'utiliser de l'éthanol anhydre.

Or l'utilisation d'éthanol anhydre entraîne des dépenses d'investissement et d'énergie, notamment pour réaliser la distillation de l'éthanol,
15 sement et d'énergie, notamment pour réaliser la distillation de l'éthanol, qui fait que pratiquement les mélanges essence -éthanol ou des mélanges similaires n'ont pas été utilisés sur une large échelle.

La présente demande de brevet rend possible l'utilisation d'éthanol non nécessairement anhydre, c'est-à-dire d'éthanol humide, pouvant renfer-
20 mer jusqu'à 20% en poids d'eau. On conçoit alors l'intérêt de la présente invention qui va permettre d'utiliser, en mélange avec de l'essence automobile ou avec un fuel domestique ou un gazole, de l'éthanol à bon marché, utilisable sans fractionnement ou distillation poussée et coûteuse, par exemple de l'éthanol à 95%, ou plus dilué (par exemple, éthanol des better-
25 raves ou d'autres types de cultures).

L'invention concerne ainsi un nouveau carburant qui comprend :

- a) de l'éthanol hydraté,
- b) une fraction d'hydrocarbures, telle que essence , gazole ou fuel domestique,
- 30 et c) un additif qui a pour rôle d'assurer la miscibilité de l'alcool hydraté et de la fraction d'hydrocarbures, sans modifier sensiblement des autres propriétés du carburant . En particulier l'indice d'octane, en cas d'emploi d'essence, se trouve généralement accru.

Cet additif est généralement un alcool ayant au moins 4 atomes de carbone ou une cétone, ou un mélange des deux. On préfère un mélange d'alcool butylique et d'acétone. Ce mélange renferme en poids, de préférence, 85 à 40% d'alcool butylique et 15 à 60% d'acétone. De préférence, l'additif est un mélange d'alcool butylique, d'acétone et d'isopropanol. Plus particulièrement, on peut utiliser un mélange renfermant, en poids, 50 à 85% d'alcool butylique, 15 à 25% d'acétone et 5 à 35% d'isopropanol.

Selon l'invention l'additif peut être encore, par exemple, un alcool ou un mélange d'alcools renfermant 4 à 10 atomes de carbone par molécule.

Conformément à l'invention, les nouveaux carburants peuvent renfermer en poids :

(a) 45 à 98,5% d'essence automobile ou d'un gazole ou d'un fuel oil domestique,

(b) 1 à 40% d'éthanol hydraté (et de préférence 5 à 20%, notamment quand cet alcool hydraté est destiné à être mélangé à une essence "ordinaire" ou "super" pour automobile) dans lequel la teneur en eau, en poids, est comprise entre 1 et 20%, de préférence entre 1 et 10% et plus particulièrement entre 2 et 7%,

(c) 0,5 à 15% de l'additif défini ci-dessus et de préférence 1 à 7% de cet additif.

Pour une concentration donnée de l'essence, du fuel oil du du gazole et pour une concentration donnée de l'éthanol hydraté, la proportion optimale de l'additif dépend essentiellement des minima de la température ambiante dans le pays d'utilisation du carburant. Par exemple, pour des minima de l'ordre de -30°C , la concentration suffisante en un mélange alcool butylique-acétone (75% en poids de butanol technique contenant moins de 1% d'impuretés et 25% en poids d'acétone technique contenant moins de 0,5% d'impuretés) est de l'ordre de 6 à 7% en poids pour obtenir un carburant à partir d'un mélange :

essence	: 90% en poids
éthanol à 95%	: 10% en poids.

Cette teneur de 6 à 7% en mélange alcool butylique-acétone, reste valable si le véhicule, utilisant un tel carburant, se déplace ensuite dans des régions moins froides, ou si la température se réchauffe. Vers $+10^{\circ}\text{C}$, en fait, une concentration de l'ordre de 3% en additif, suffirait.

L'essence utilisée, dans l'exemple ci-dessus, ainsi que dans les exemples présentés ci-après, avait la composition suivante :

	Densité à 15°C	: 0,742
	Teneur en oléfines	: 16,5 % en poids
5	Teneur en aromatiques	: 29,0 % en poids
	Teneur en hydrocarbures saturés	: 54,5 % en poids
	Intervalle de distillation	: 35°C - 185°C

Inversement, si l'on se fixe une teneur déterminée en additif dans
10 le carburant, il est alors possible de faire varier le pourcentage d'éthanol et/ou la teneur en eau de l'éthanol utilisé.

Les proportions d'additifs données ci-dessus constituent de simples exemples de mise en oeuvre de l'invention, et il est clair qu'il est aisé de déterminer, dans chaque cas particulier, par un essai préalable simple,
15 la proportion minimale d'additif qui permet d'obtenir un mélange satisfaisant. En règle générale, plus la teneur en eau de l'éthanol sera grande, ou plus la proportion de cet éthanol sera élevée, et plus on devra utiliser d'additif.

Les mélanges alcool butylique-acétone ou alcool butylique-acétone-
20 isopropanol peuvent être préparés par tout moyen adéquat. Ils peuvent notamment être obtenus par fermentation productrice du mélange alcool butylique-acétone ^{ou} alcool butylique-acétone-isopropanol, ladite fermentation étant effectuée sur un hydrolysât d'un substrat cellulosique.

Ainsi on peut obtenir plus précisément ces mélanges par un procédé
25 consistant à hydrolyser au moins un substrat cellulosique au moyen d'un enzyme cellulolytique, de façon à obtenir un hydrolysât et à effectuer ensuite une fermentation dudit hydrolysât.

La production d'enzymes cellulolytiques peut être réalisée par culture
30 re d'un champignon appartenant de préférence aux genres Sporotrichum, Polyporus, Fusarium, Penicillium, Myrothecium et Trichoderma ou d'une bactérie appartenant de préférence au genre Clostridium.

Les substrats celluloseux sont, par exemple, ceux obtenus après prétraitement de vieux papiers, de paille de céréales, de bagasse, de rafles et tiges de maïs ou de déchets de scierie ou forestiers de bois feuillus et de résineux. Ces prétraitements peuvent être mécaniques (broyage
5 par exemple) et/ou chimiques (par exemple par traitement à la soude, de préférence avec environ 6% en poids de soude/poids de substrats). L'hydrolyse du substrat cellulosique en sucres (réaction enzymatique) est réalisée selon les moyens habituels, de préférence entre 30 et 60°C à un pH compris généralement entre 3,5 et 6,5, ces conditions opératoires dépendant
10 essentiellement de la nature du système enzymatique.

Sur les hydrolysats ainsi obtenus, supplémentés en éléments nutritifs, on effectue la fermentation désirée. Les organismes utilisés sont des bactéries, appartenant de préférence au genre Clostridium. La fermentation est effectuée de façon anaérobie à une température comprise généralement
15 entre 25 et 40°C et à un pH généralement compris entre 4 et 7,5.

Les facteurs qui influent sur la composition des mélanges obtenus sont la souche utilisée, le substrat et les conditions de fermentation, c'est-à-dire le pH, la température, la composition du milieu, notamment la source d'azote; plus précisément, les organismes utilisés pour la fermentation acétone/butanol, sont des bactéries qui appartiennent généralement
20 au genre Clostridium. Les espèces utilisées ont été décrites sous les noms de Clostridium saccharoacetobutylicum, Clostridium acetobutylicum, Clostridium saccharobutyl aceticum, Clostridium saccharoperbutylicum. L'espèce type est Clostridium acetobutylicum.

25 Les organismes utilisés pour la fermentation butanol/isopropanol, qui sont proches des précédents, appartiennent aussi au genre Clostridium. Les espèces utilisées ont été décrites sous les noms de Clostridium propylbutylicum, Clostridium viscidifasciens mais les espèces types préférées dans la présente invention sont Clostridium butylicum, ainsi que Clostridium
30 beijerinckii et Clostridium toanum.

EXEMPLES

A titre d'exemples, on a préparé plusieurs carburants, qui, tous, sauf celui de l'exemple comparatif n° 1 ont donné satisfaction aux températures auxquelles ils ont été utilisés.

EXEMPLE 1 (comparatif)

Un mélange à 85% d'une essence de composition donnée ci-dessus et à 15% d'éthanol "95" ne donne pas un carburant homogène et est donc inutilisable.

5 EXEMPLES 2 à 5

On a utilisé l'essence de composition donnée ci-dessus.

Le premier mélange utilisé renfermait, en poids :

83% d'essence,

15% d'éthanol "95",

10 et 2% d'un mélange (en poids) à 75% d'alcool butylique industriel et 25% d'acétone industrielle.

Le deuxième mélange utilisé renfermait, en poids :

71,2% d'essence,

17,8% d'éthanol "90" c'est-à-dire renfermant 10% d'eau,

15 et 11% d'un mélange (en poids) à 75% d'alcool butylique et 25% d'acétone technique.

Le troisième mélange utilisé renfermait en poids :

90% d'essence,

5% d'éthanol "95",

20 et 5% du mélange (en poids) à 75% d'alcool butylique et 25% d'acétone technique.

Le quatrième mélange utilisé renfermait en poids :

90% d'essence,

5% d'éthanol "95"

25 et 5% du mélange (en poids) à 70% d'alcool butylique, 15% d'acétone et 15% d'isopropanol.

Les mélanges des exemples 2 à 5 ont été utilisés à des températures variées, dans des voitures automobiles de type classique, et ont donné des résultats entièrement satisfaisants. Les départs à froid ont toujours été faciles et aucun cliquetis n'a été observé.

RE V E N D I C A T I O N S .

- 1.- Nouveau carburant renfermant en poids :
- (a) 45 à 98,5% d'une essence automobile ou d'un fuel oil domestique ou d'un gazole,
 - (b) 1 à 40% en poids d'éthanol hydraté dans lequel la teneur en eau, en poids, est comprise entre 1 et 20%,
 - (c) 0,5 à 15% d'au moins un additif qui est choisi dans le groupe constitué par les alcools renfermant de 4 à 10 atomes de carbone par molécule et les cétones.
- 2.- Nouveau carburant selon la revendication 1 renfermant 5 à 20% d'éthanol hydraté dans lequel la teneur en eau, en poids, est comprise entre 1 et 10%.
- 3.- Nouveau carburant selon la revendication 1 dans lequel l'additif est un mélange d'alcool butylique et d'acétone, ledit mélange renfermant, en poids, 85 à 40% d'alcool butylique et 15 à 60% d'acétone.
- 4.- Nouveau carburant selon la revendication 1 dans lequel l'additif est un mélange alcool butylique-acétone-isopropanol, ledit mélange renfermant, en poids, 50 à 85% d'alcool butylique, 15 à 25% d'acétone et 5 à 35% d'isopropanol.
- 5.- Nouveau carburant selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la teneur en additif est comprise entre 1 et 7% en poids.
- 6.- Procédé pour l'obtention d'un nouveau carburant selon l'une des revendications 3 et 4 dans lequel ledit mélange est obtenu par fermentation alcool butylique-acétone ou alcool butylique-acétone-isopropanol, ladite fermentation étant effectuée sur un hydrolysate d'un substrat cellulosique.
- 7.- Procédé selon la revendication 6 dans lequel ledit mélange est obtenu par un procédé consistant à hydrolyser au moins un substrat cellulosique au moyen d'enzymes cellulolytiques, de façon à obtenir un hydrolysate, et à effectuer ensuite une fermentation dudit hydrolysate.

8.- Procédé selon la revendication 7 dans lequel des enzymes cellulolytiques résultent de la culture préalable d'une bactérie appartenant au genre Clostridium, ou d'un champignon appartenant aux genres Sporotrichum, Polyporus, Penicillium, Fusarium, Myrothecium et Trichoderma.

- 5 9.- Procédé selon la revendication 7, appliqué à la fermentation acétonobutylique, caractérisé en ce qu'on effectue la fermentation de l'hydrolysat en présence d'au moins une bactérie du genre Clostridium choisie dans le groupe constitué par les espèces :

- 10 . Clostridium saccharoacetobutylicum,
 . Clostridium acétobutylicum,
 . Clostridium saccharobutyl acétonicum,
et . Clostridium saccharoperbutylicum.